

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. August 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/084488 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07F 9/6571 (2006.01) **C07D 251/34** (2006.01)
C09K 21/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011785

(22) Internationales Anmeldedatum:

3. November 2005 (03.11.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 005 879.5 9. Februar 2005 (09.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SCHILL + SEILACHER "STRUKTOL" AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Moorfleeter Strasse 28, 22113 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **JUST, Berthold** [DE/DE]; Am Bredenbek 33, 22397 Hamburg (DE). **DITTRICH, Uwe** [DE/DE]; Dr. Schmincke-Allee 15, 01445 Radebeul (DE). **KELLER, Holger** [DE/DE]; Olgastrasse 18, 71069 Sindelfingen-Darmsheim (DE). **DÖRING, Manfred** [DE/DE]; Bienwaldstr. 13, 76744 Wörth-Büchelberg (DE). **STORZER, Uwe** [DE/DE]; Sophienstrasse 114, 76135 Karlsruhe (DE). **CIESIELSKI, Michael** [DE/DE]; Horststrasse 5, 06217 Merseburg (DE).

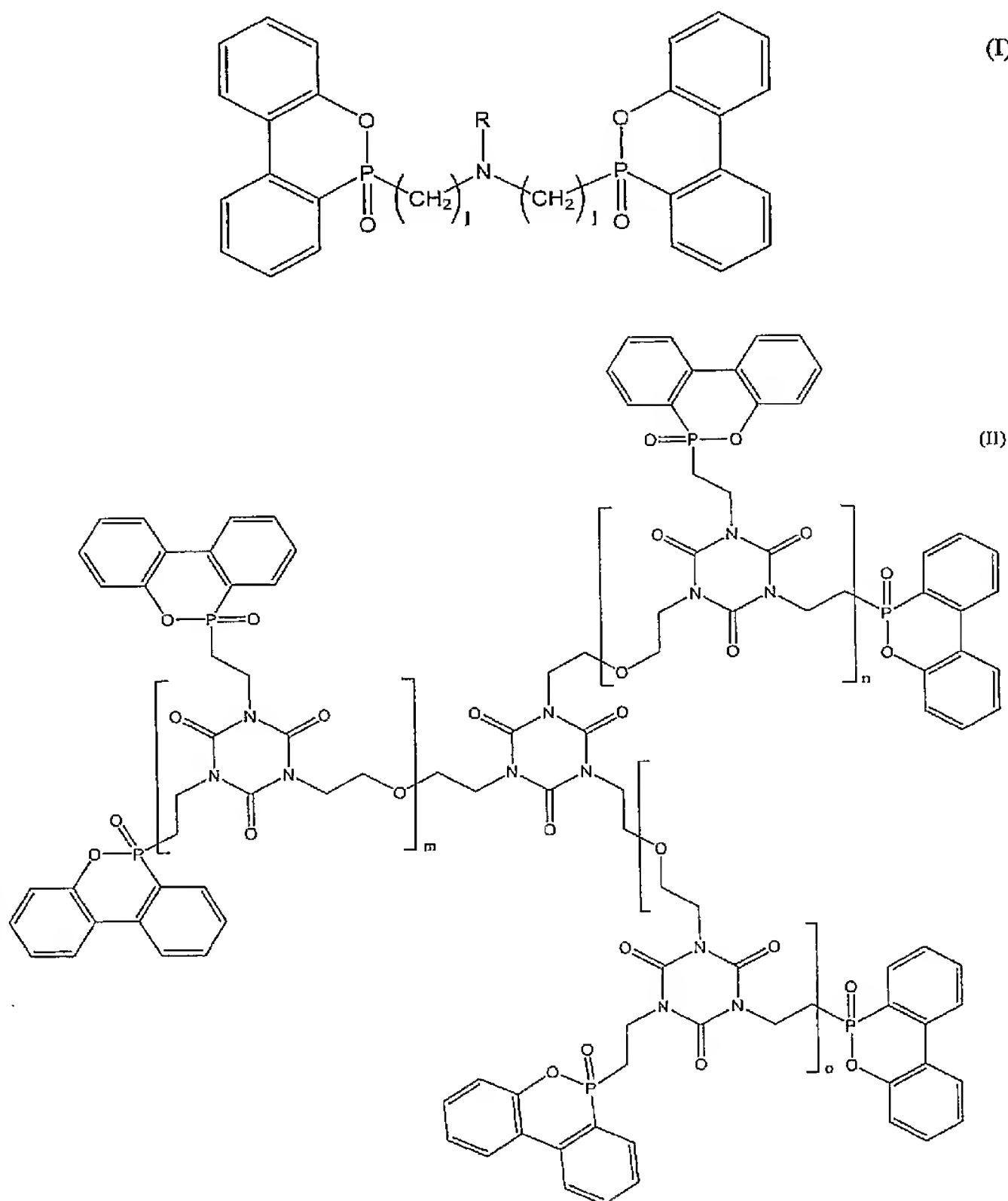
(74) Anwalt: **BUNKE, Holger**; Prinz & Partner GbR, Manzingerweg 7, 81241 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NITROGEN-CONTAINING BRIDGED DERIVATIVES OF 6H-DIBENZ[E,E][1,2]-OXAPHOSPHORINE-6-OXIDES METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF AS FLAME-RETARDANT AGENTS

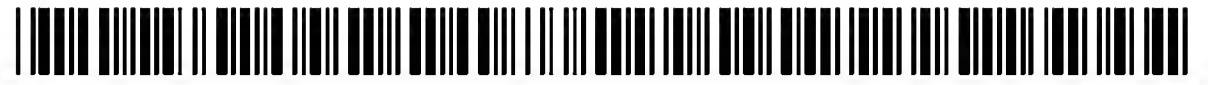
(54) Bezeichnung: STICKSTOFFHALTIGE VERBRÜCKTE DERIVATE VON 6H-DIBENZ[E,E][1,2]-OXAPHOSPHORIN-6-OXIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG ALS FLAMMSCHUTZMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to nitrogen-containing bridged derivatives of 6H-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine-6-oxides method for production and use thereof as flame-retardant agents for polymers such as, for example, polyesters, polyamides, polycarbonates, polystyrols, polyethylenes, polypropylenes, phenol or epoxide resins. The derivatives have the formulas (I) and (II).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Flammenschutzmittel für Polymere, wie z.B. Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polystyrole, Polyethylene, Polypropylene, Phenoloder Epoxidharze. Die Derivate haben die Formeln (I) und (II).

WO 2006/084488 A1



KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

STICKSTOFFHALTIGE VERBRÜCKTE DERIVATE VON 6H-DIBENZ(E,E)(1,2)-OXAPHOSPHORIN-6-OXIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG ALS FLAMMSCHUTZMITTEL

5 Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden, ein Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Flammschutzmittel für Polymere und daraus hergestellte Erzeugnisse.

Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid, auch „DOP“ genannt, und seine
10 Derivate sind seit langem als wirksame Flammschutzmittel für Polymere bekannt (DT 2034887 C3, DT 2646218 A1, DE 195 22876 C1).

Aus der Literatur sind Aminoderivate von Arylphosphanoxiden (*J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 63, 895), Phosphorsäurearylestern (*J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1997, 35, 565), und Phosphazenen (*J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 67, Seite
15 461 / *Progr. Polym. Sci.* **2002**, 27, Seite 1680) als reaktive Flammschutzmittel bekannt (Polymer Degr. Stab. 1998, 60, 169).

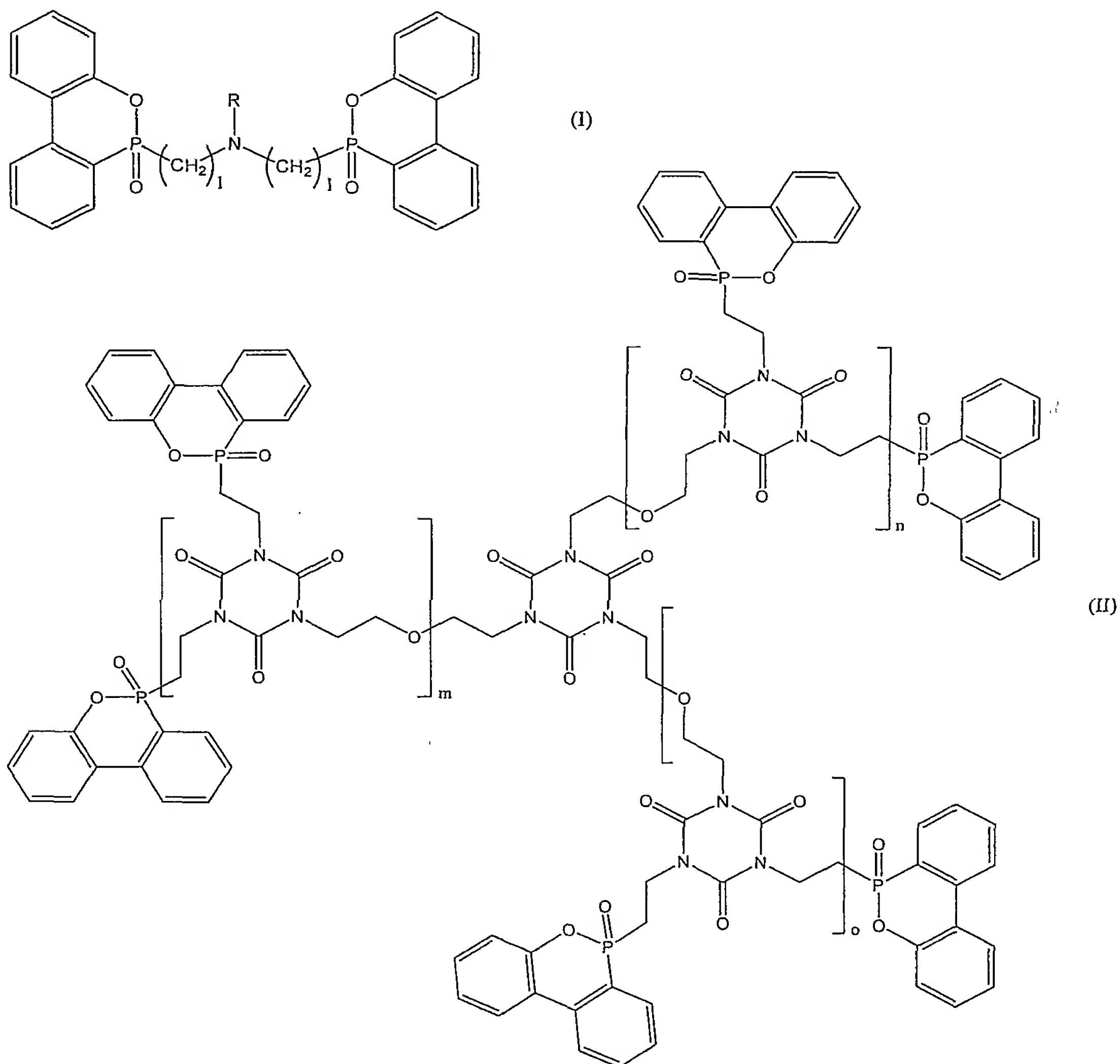
Aufgrund der ausgewiesenen Flammschutzwirkung der Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide wurden auch schon Aminoderivate dieser Verbindungen untersucht, beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher 6-Aminomethyl-Derivate
20 (JP 2003-105058, JP 2002-284850, US 4742088), die allesamt durch Aminomethylierung des 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxids mittels Formaldehyd und primärer oder sekundärer Amine erzeugt wurden. Der Nachteil dieser 6-Aminomethyl-Derivate besteht darin, daß in Gegenwart von Wasser, die Rückreaktion zu den Edukten unter Freisetzung der 6H-Dibenz[c,e][1,2]-
25 oxaphosphorin-6-oxide abläuft. Gerade bei höheren Temperaturen, wie sie bei der Einarbeitung von Flammschutzmitteln in Thermoplaste angewendet werden, läuft die Rückreaktion bevorzugt ab. Die unerwünschte Freisetzung der 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide führt dann zu einem sauren Abbau vieler thermoplastischer Polymere.

Es wurden jedoch bisher keine stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden beschrieben, die mehr als ein Brückenkohlenstoffatom zwischen dem Phosphoratom des Phospha-oxaphenanthren-Ringsystems und dem Stickstoffatom der Brücke aufweisen. Ferner
5 wurden bisher keine polymeren stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden bereitzustellen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre
10 Verwendung anzugeben. Es ist insbesondere ein Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die o.g. Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Insbesondere soll das Verfahren von kommerziell leicht erhältlichem DOP bzw. Derivaten desselben ausgehen und einen möglichst einfachen und kostengünstigen sowie möglichst halogenfreien Syntheseweg liefern.

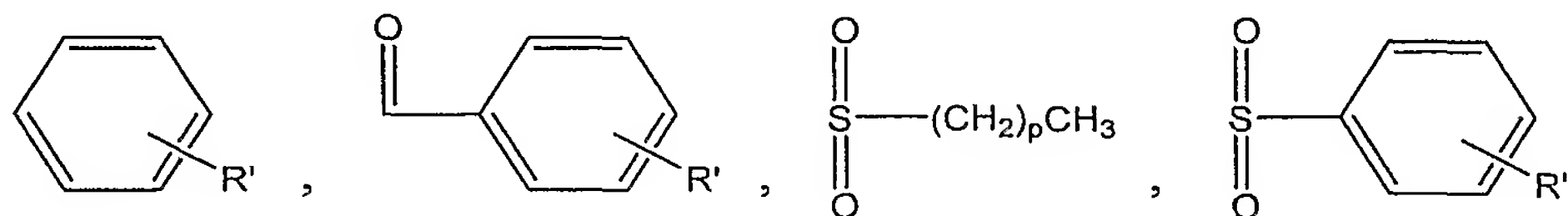
15 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß den Patentansprüchen 1 bis 13, die Verbindungen der Patentansprüche 14 bis 17, die den Formeln I und II entsprechen sowie deren Verwendung als Flammenschutzmittel für Polymere und daraus hergestellte Erzeugnisse. Bevorzugte Ausführungsformen ergeben sich aus
20 den abhängigen Ansprüchen.

Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen verbrückten Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (I) und (II)



worin R einer der folgenden Reste:

5



l eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, bei dem:

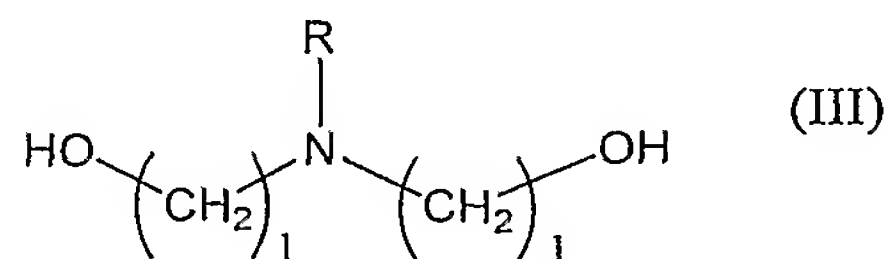
(a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem Bishydroxyalkylamin oder einem mehrwertigen Alkohol, der durch Polykondensation von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet wurde, unter Bildung eines Zwischenprodukts umgesetzt wird und

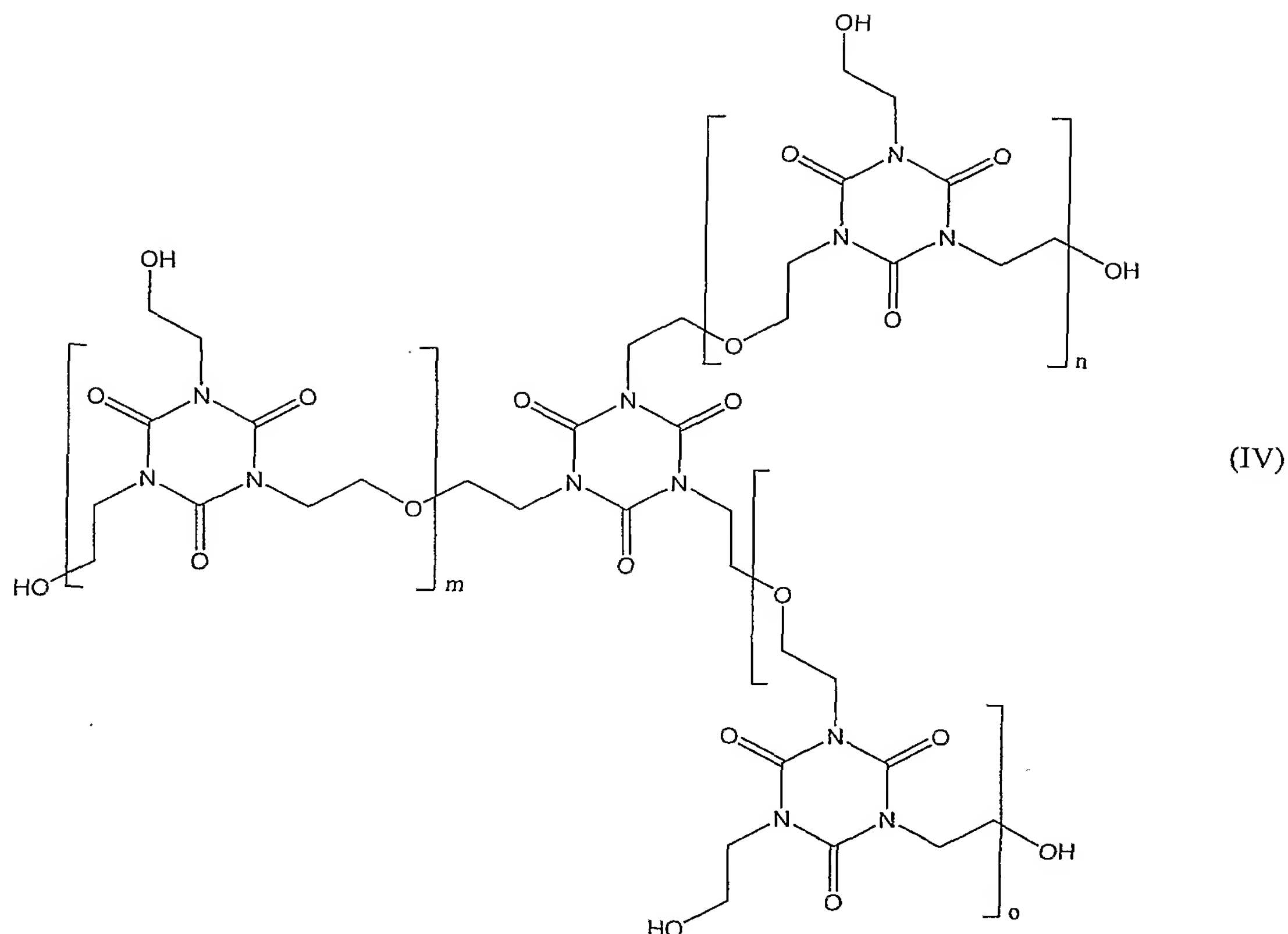
- 5 (b) das Zwischenprodukt aus (a) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in ein stickstoffhaltiges verbrücktes 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivat der Formel I oder II übergeführt wird.

Soweit in dieser Anmeldung von mehrwertigen Molekülresten die Rede ist, ist damit die Bindungswertigkeit dieser Molekülreste gemeint. In bezug auf Alkohole
10 bedeutet Wertigkeit die Zahl der OH-Gruppen des Alkohols.

Die Verwendung mehrwertiger Alkohole bei der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Darstellung von mehrwertigen („verbrückten“) Derivaten, die bei der anschließenden Verwendung als Flammschutzmittel in polymeren Netzwerken vorteilhafter als nicht-verbrückte Derivate in die Polymere eingebunden werden
15 können und eine verbesserte Flammschutzwirkung aufweisen können.

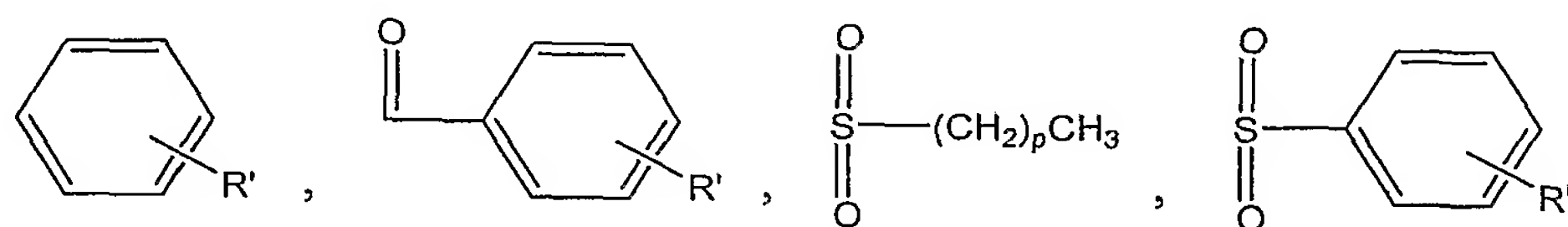
Zur Herstellung der stickstoffhaltigen verbrückten 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxide I und II werden zunächst in einem ersten Schritt (a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem Bishydroxyalkylamin III oder einem mehrwertigen Alkohol IV, der durch Polykondensation von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet wurde, wobei das Bishydroxyalkylamin
20 III und der mehrwertige Alkohol IV die nachfolgenden Formeln aufweisen, zu einem Zwischenprodukt umgesetzt.





Als Edukt in Stufe (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein 6-Alkoxy[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin verwendet, das nach einem in DE 102 06 982 A1 offenbarten Verfahren hergestellt wurde. Ausgehend von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid werden die 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorine durch säurekatalysierte Umsetzung mit Ortho-carbonsäureestern und geeigneten Alkoholen erhalten. Bevorzugt wird 6-Ethoxy[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin als Edukt verwendet.

Als Bishydroxyalkylamine eignen sich Verbindungen der Formel **III**, worin R einer der folgenden Reste:

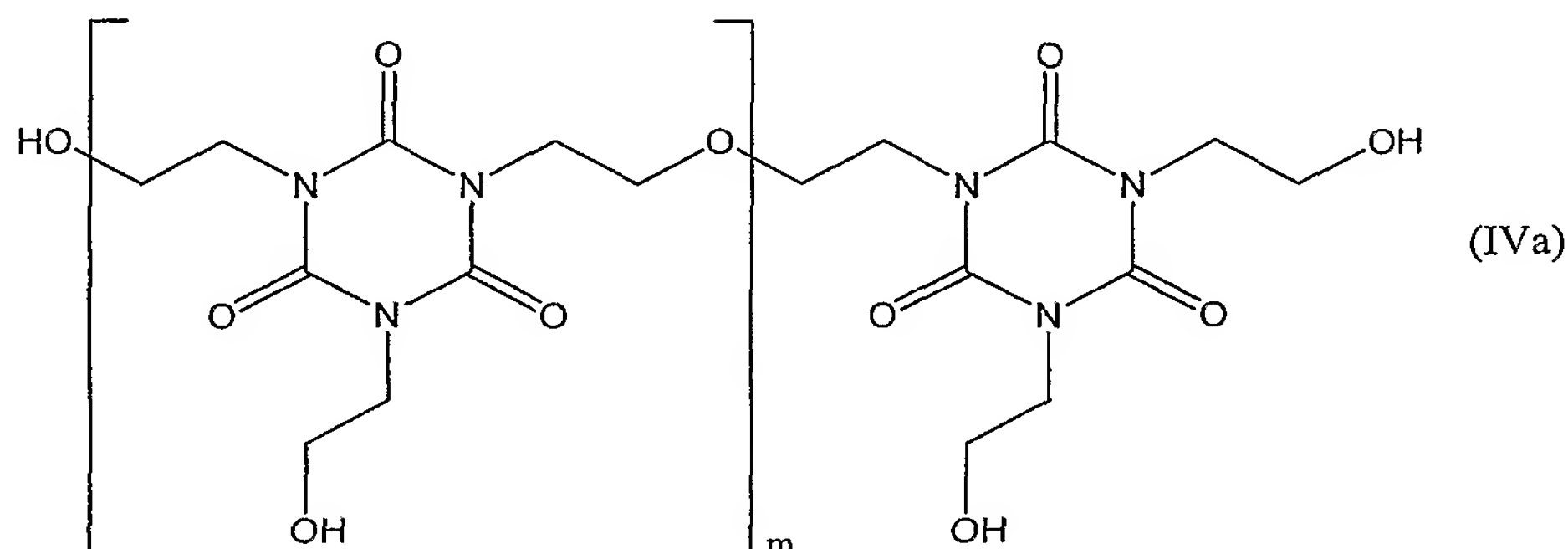


insbesondere eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe, l eine ganze Zahl von 2 bis 10, p eine ganze Zahl von 1 bis 20 und R' Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

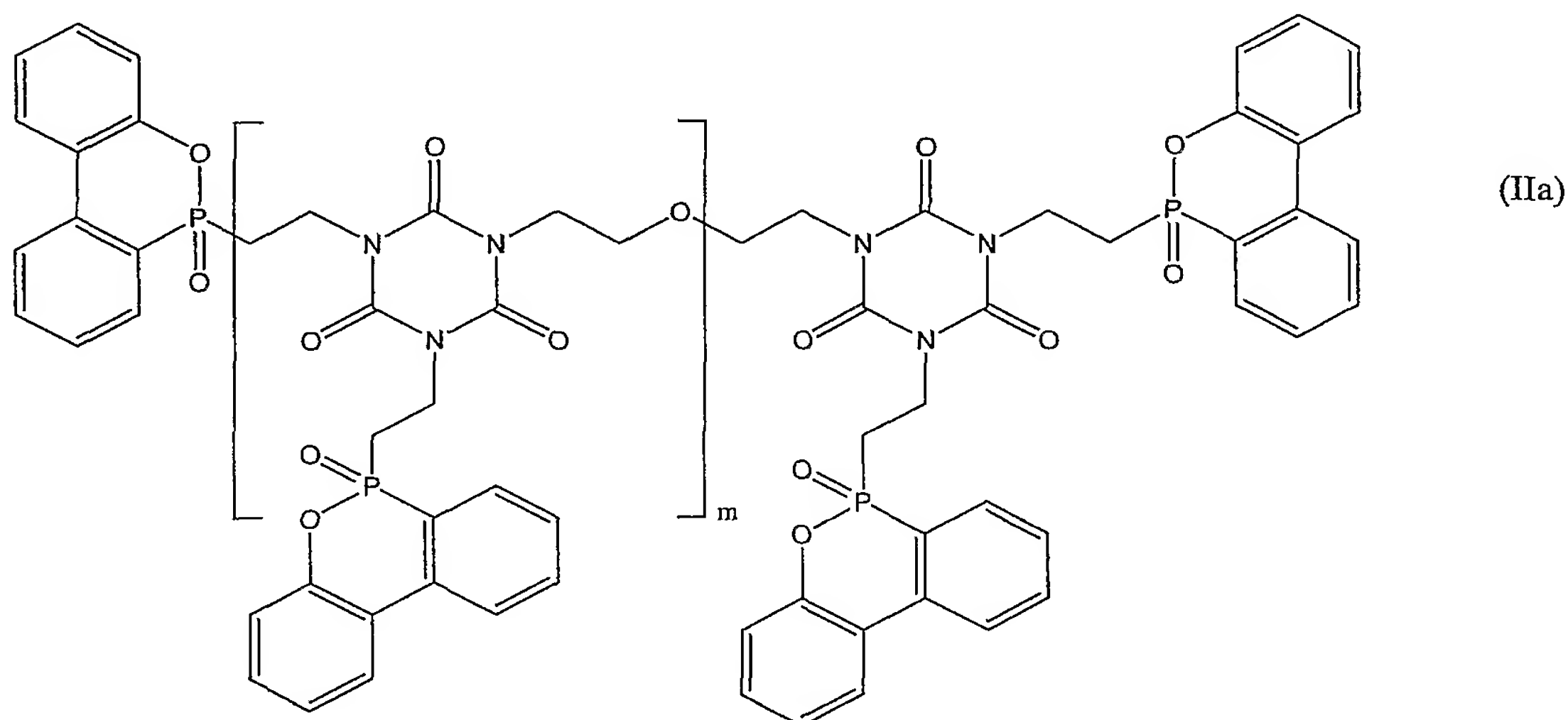
Beispiele für Bishydroxyalkylamine sind z.B. Bis(2-hydroxyethyl)p-toluolsulfonylamin, sowie Bis(2-hydroxyethyl)phenylamin.

Als mehrwertige Alkohole eignen sich Verbindungen der Formel IV, worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind.

5 Insbesondere eignen sich mehrwertige Alkohole der Formel IVa,



die sich aus mehrwertigen Alkoholen der Formel IV ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind. Werden Alkohole der Formel IVa bei dem Verfahren verwendet, so erhält man stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden IIa,

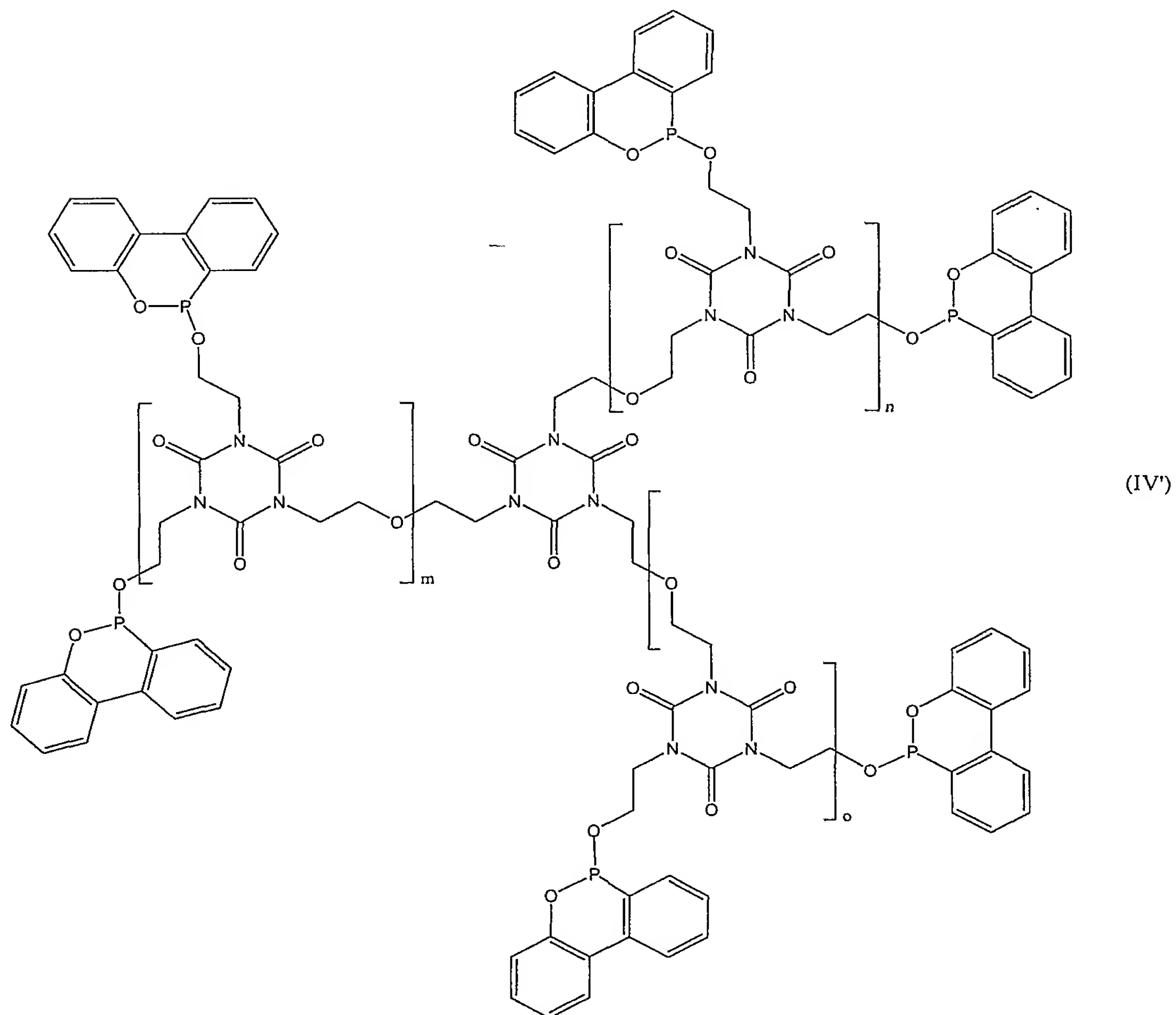
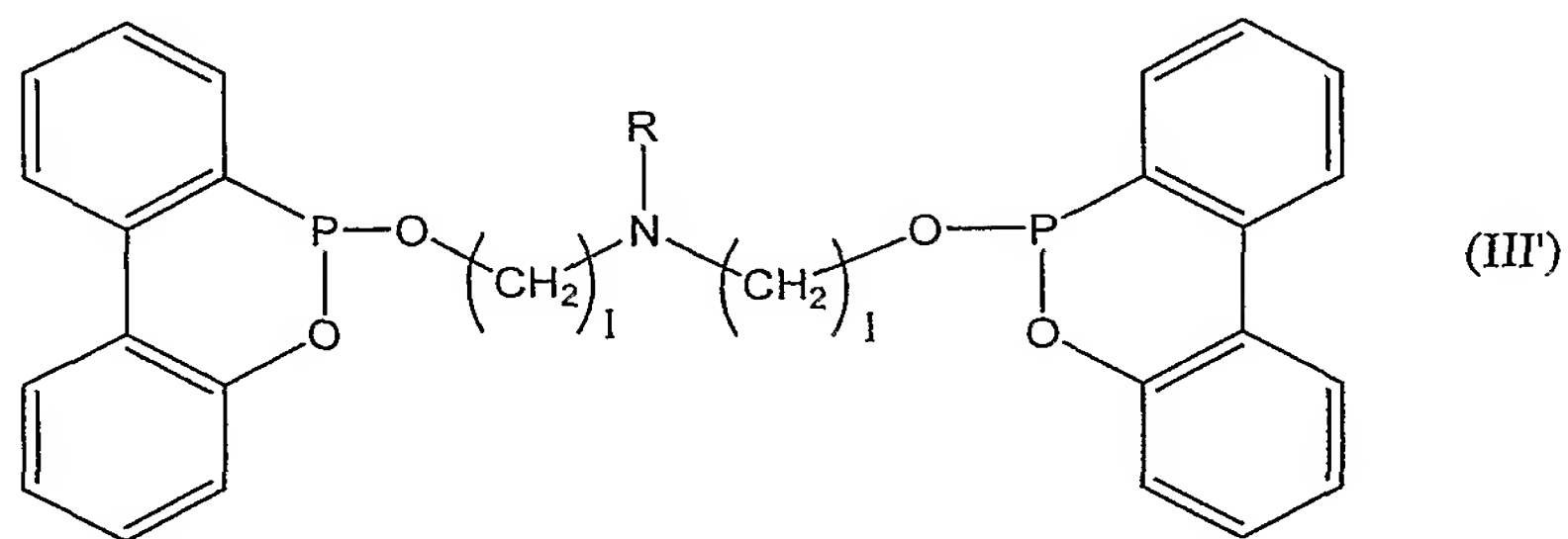


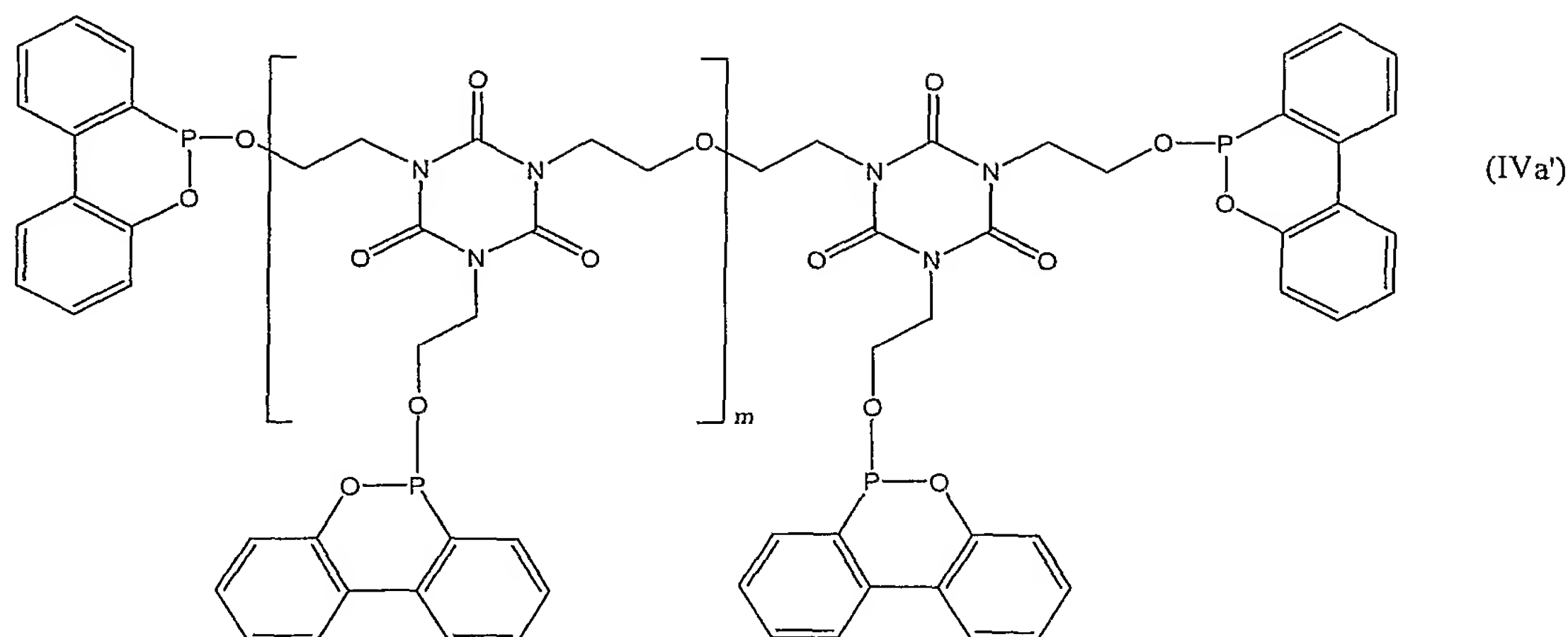
10 die sich von den Derivaten der Formel II ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der in Schritt (a) entstehende Alkohol, der Ethanol ist, wenn 6-Ethoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin

verwendet wird, kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Das hat den Vorteil, daß durch das Entfernen des Alkohols das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Zwischenproduktes verschoben wird.

Das in Stufe (a) erhaltene Zwischenprodukt läßt sich durch die folgenden Formeln **III'** und **IV'** bzw. **IVa'** (wenn der mehrwertige Alkohol der Formel **IVa** verwendet wird) beschreiben:





worin die Reste R und R' sowie l, m, n, o und p die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Nach dem Ende der Reaktion in Schritt (a) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das überschüssige 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,01 – 0,001 mbar) abdestilliert.

Anschließend werden die Zwischenprodukte, die sich im ersten Schritt gebildet haben, in einem zweiten Schritt (b) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in die stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formel I oder II bzw. IIa mittels einer intramolekularen Michaelis-Arbusov-Reaktion übergeführt. Das halogenfreie Alkylierungsmittel wird in katalytischen Mengen von insbesondere 1 bis 10 mmol/mol zugesetzt, in dessen Gegenwart sich das bezogen auf Phosphor dreibindige Zwischenprodukt in eine fünfbindige Phosphorverbindung umwandelt. Als Alkylierungsmittel können Schwefelsäureester sowie Sulfonsäureester verwendet werden. Bevorzugt sind Sulfonsäureester aromatischer Sulfonsäuren wie Alkyl-p-toluolsulfonsäureester, z.B. p-Toluolsulfonsäuremethylester. Reaktionsschritt (b) wird vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen von über 170°C und unter Schutzgas, wie z.B. Argon oder Stickstoff, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist im Gegensatz zur klassischen Michaelis-Arbusov-Reaktion den Vorteil auf, daß man halogenfrei arbeiten kann,

weil halogenfreie Alkylierungsmittel wie Schwefelsäureester oder Sulfonsäureester in katalytischen Mengen verwendet werden.

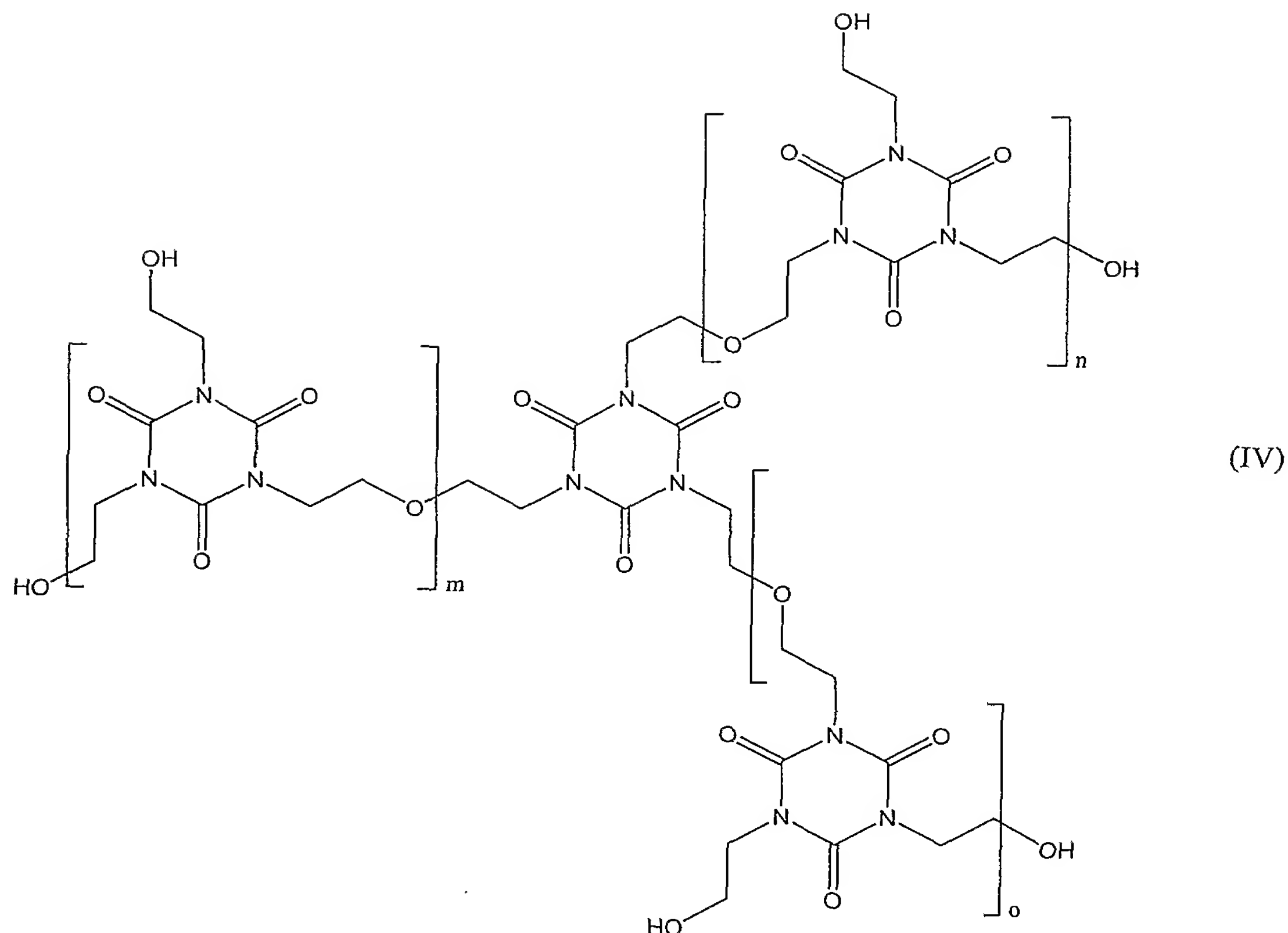
Nach der katalytischen Umsetzung in Schritt (b) wird das erhaltene Produkt abgetrennt und ggf. gereinigt und getrocknet.

- 5 Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, bei denen R eine Arylgruppe, insbesondere Phenyl, oder eine Arylsulfonylgruppe, insbesondere p-Toluolsulfonylgruppe, und l = 2 ist.

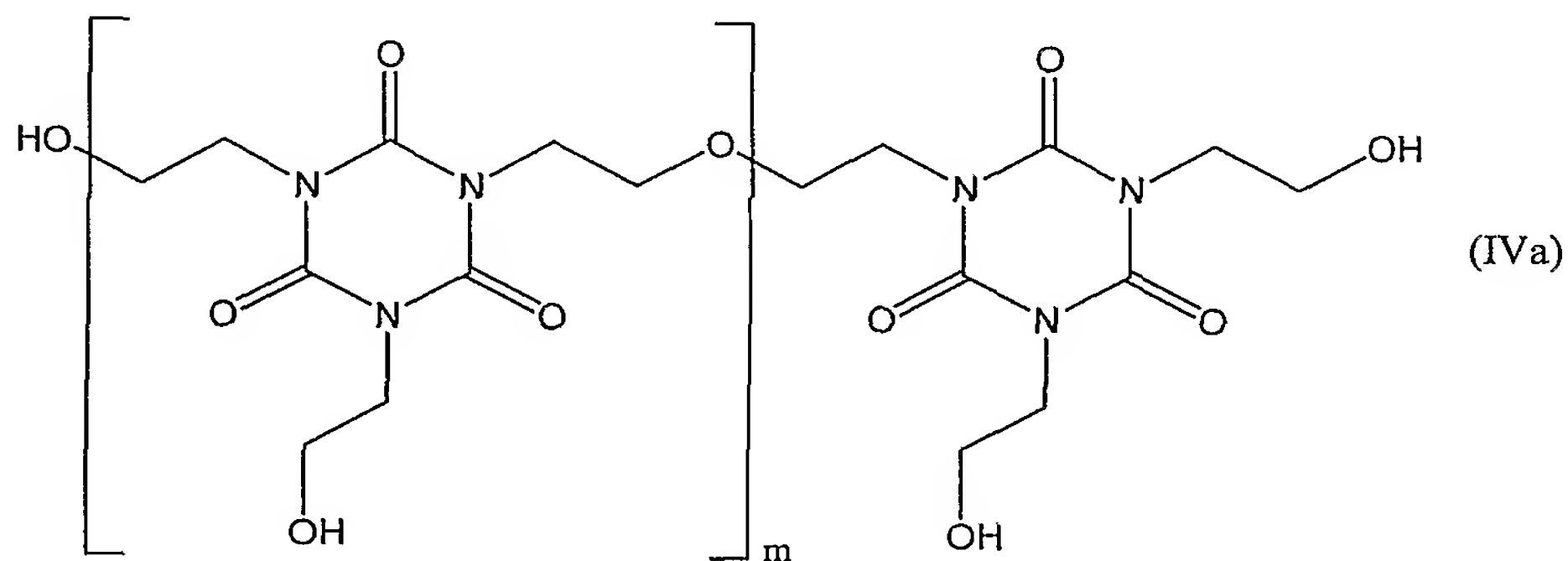
Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere den Vorteil, daß es in Form einer Eintopfsynthese, d.h. in einem einzigen Reaktionsgefäß, mit
10 Ausbeuten ohne aufwendige Reinigungsoperationen zwischen den Reaktionsstufen durchgeführt werden kann.

Die erfindungsgemäßen stickstoffhaltigen verbrückten Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formel I oder II bzw. IIa eignen sich als Flammenschutzmittel für Polymere, insbesondere für Polyester, Polyamid,
15 Polycarbonat, Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Phenol- oder Epoxidharz.

Die Erfindung betrifft ferner Oligomere der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure der Formel IV



worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind, und insbesondere Oligomere der Formel **IVa**,



die sich von den Oligomeren der Formel **IV** ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

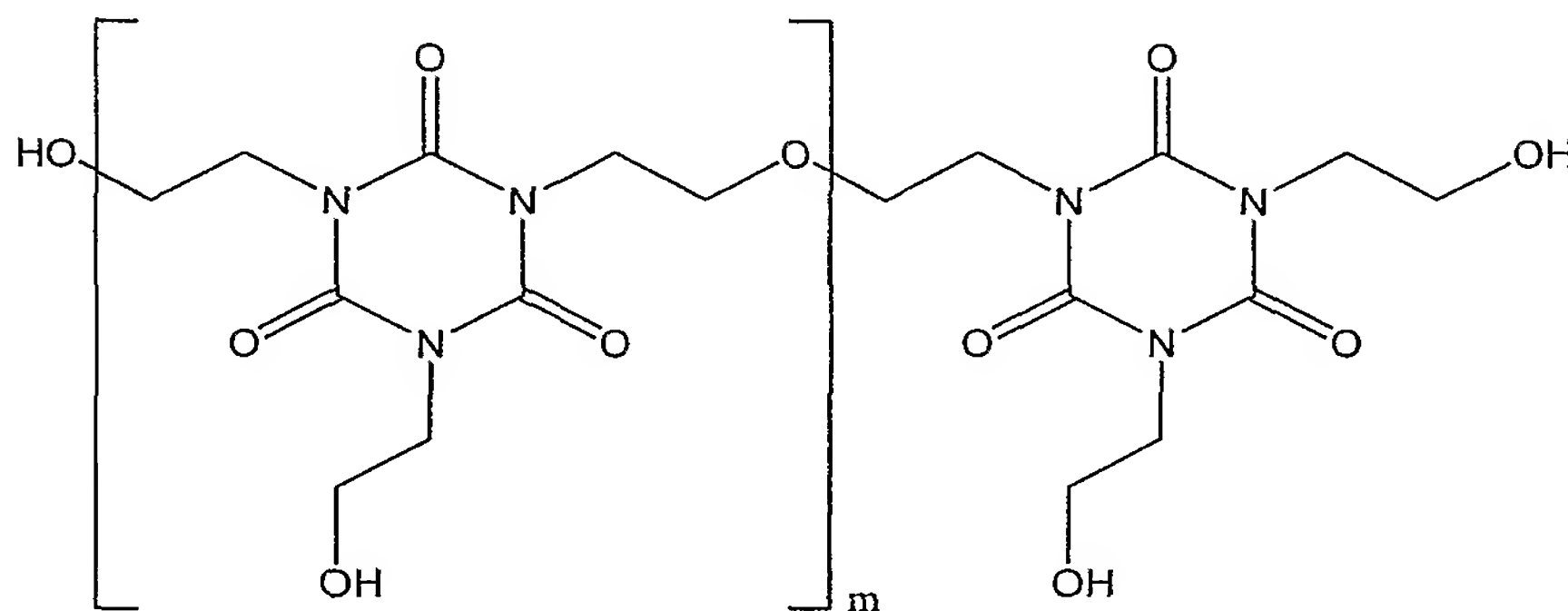
- 5 Die Oligomere der Formel **IV** bzw. **IVa** werden zur Herstellung der Derivate der Formel **II** bzw. **IIa** zusammen mit dem 6-Alkoxy-(6H)-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin in Schritt (a) umgesetzt.

Die Herstellung der Oligomere erfolgt ausgehend von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure, welche einer säurekatalysierten Polykondensation unterzogen wird.

Bevorzugte Ausführungsformen und Vorteile der vorliegenden Erfindung
5 ergeben sich insbesondere aus den Beispielen.

Beispiel 1

Herstellung von **IVa**:

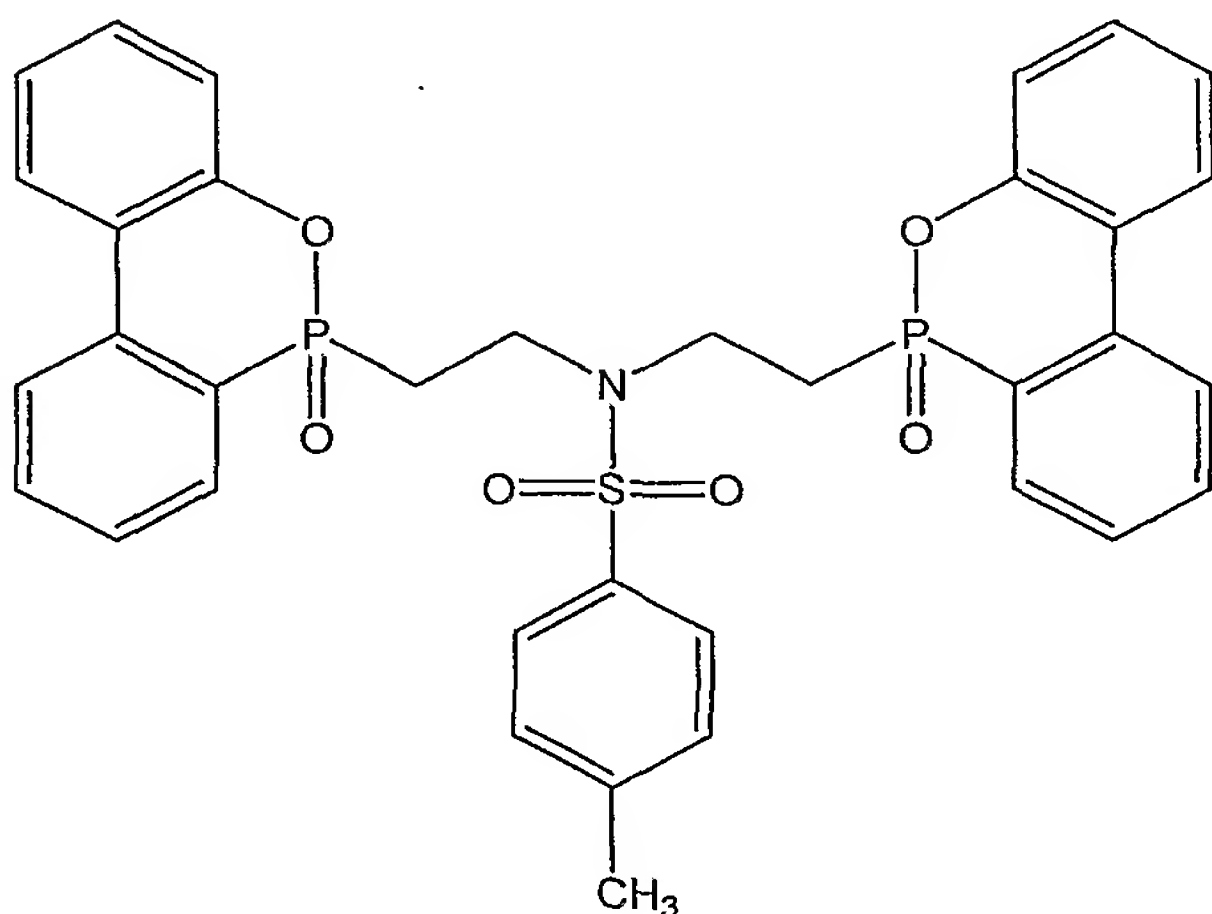


0,25 mol 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure sowie 7 g Katalysator (am
polymeren Träger gebundene p-Toluolsulfonsäure mit ca. 0,003 mol SO₃H-Grup-
10 pen pro Gramm) werden in einen Rundkolben, der mit einem Innenthermometer,
einem Rückflußkühler und einem wirksamen Magnetrührer ausgestattet ist, auf
170°C erhitzt. Es wird ein leichter Stickstoffstrom über die Mischung geleitet, die
nach dem Schmelzen der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure kräftig gerührt
wird. In Abständen von 1 h wird das entstehende Wasser durch kurzzeitiges
15 Anlegen von Vakuum entfernt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zunächst gering,
doch steigt sie allmählich an, erkennbar an einer vermehrten Abscheidung von
Wassertröpfchen im Rückflußkühler. Nach einer Reaktionsdauer von 10 – 15 h
bei 170°C steigt die Viskosität der Schmelze deutlich an. Die Umsetzung wird
abgebrochen, wenn die Schmelze zwar dickflüssig aber noch rührbar ist (bei
20 weiterer Fortführung der Kondensation würden vernetzte unlösliche Produkte
erhalten). Vor dem Abkühlen wird nochmals Vakuum angelegt (ca. 1 mbar,
wenige min). Bei ca. 80°C werden 250 ml abs. Dioxan zugegeben und die

Mischung wird unter Stickstoff bis zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Sie wird bis zur vollständigen Auflösung des Produktes am Sieden gehalten und nach dem Abkühlen durch eine 10 mm dicke Schicht Kieselgur filtriert, um den Katalysator vollständig zu entfernen. Zum klaren Filtrat werden 50 ml Toluol gegeben und anschließend werden die Lösungsmittel gemeinsam mit noch enthaltene Wasserresten bei ca. 50 mbar weitestgehend entfernt, wobei allmählich bis auf ca. 110°C erwärmt wird. Dann wird der noch warme Rückstand wieder in 130 ml abs. Dioxan gelöst und es werden wenige Tropfen Triethanolamin sowie 3 g Ortho-ameisensäureethylester zugesetzt, um eventuell noch enthaltene Säure- bzw. Wasserspuren zu entfernen. Durch Einengen auf ca. die Hälfte des Ausgangsvolumens bei 50 mbar wird eine konzentrierte Lösung der oligomerisierten 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure erhalten.

Beispiel 2

Herstellung von **Ia**, (R = p-Toluolsulfonyl, l = 2):

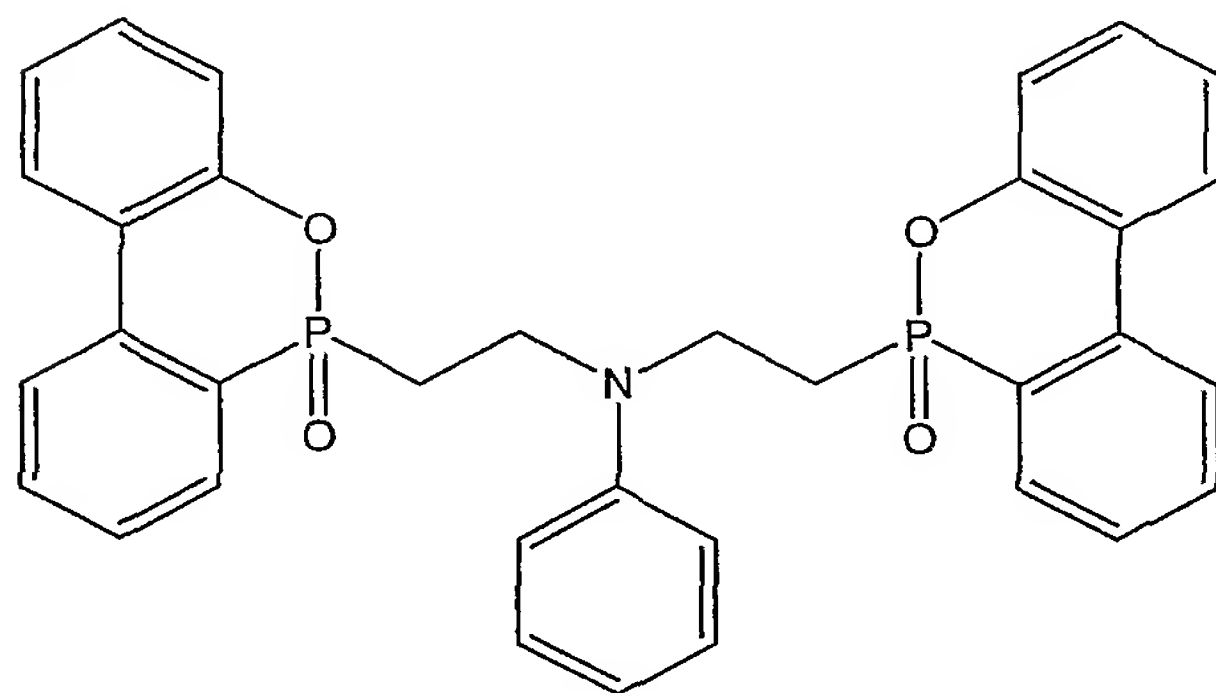


15 Eine Mischung von 20,75 g (0,080 mol) N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-toluolsulfonamid und 44,96 g (0,184 mol) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin wird 18 h im Vakuum (ca. 10 mbar) bei 120°C gerührt. Anschließend wird das überschüssige 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin bei 0,001 mbar abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird nach Zugabe von 1,3 g
20 (0,007 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester unter Argon auf 180°C erhitzt. Diese Temperatur wird 24 h gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Substanz in

Methylenchlorid gelöst. Dann wird Diethylether zugesetzt, wobei das Rohprodukt ausfällt. Dieses wird abfiltriert und in warmem Methanol aufgelöst. Beim Abkühlen der methanolischen Lösung scheidet sich das Produkt feinkristallin aus. Es wird abfiltriert und bei ca. 80°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt
5 14,1 g (30 %) **Ia**.

Beispiel 3

Herstellung von **Ib**, (R = Phenyl, l = 2):



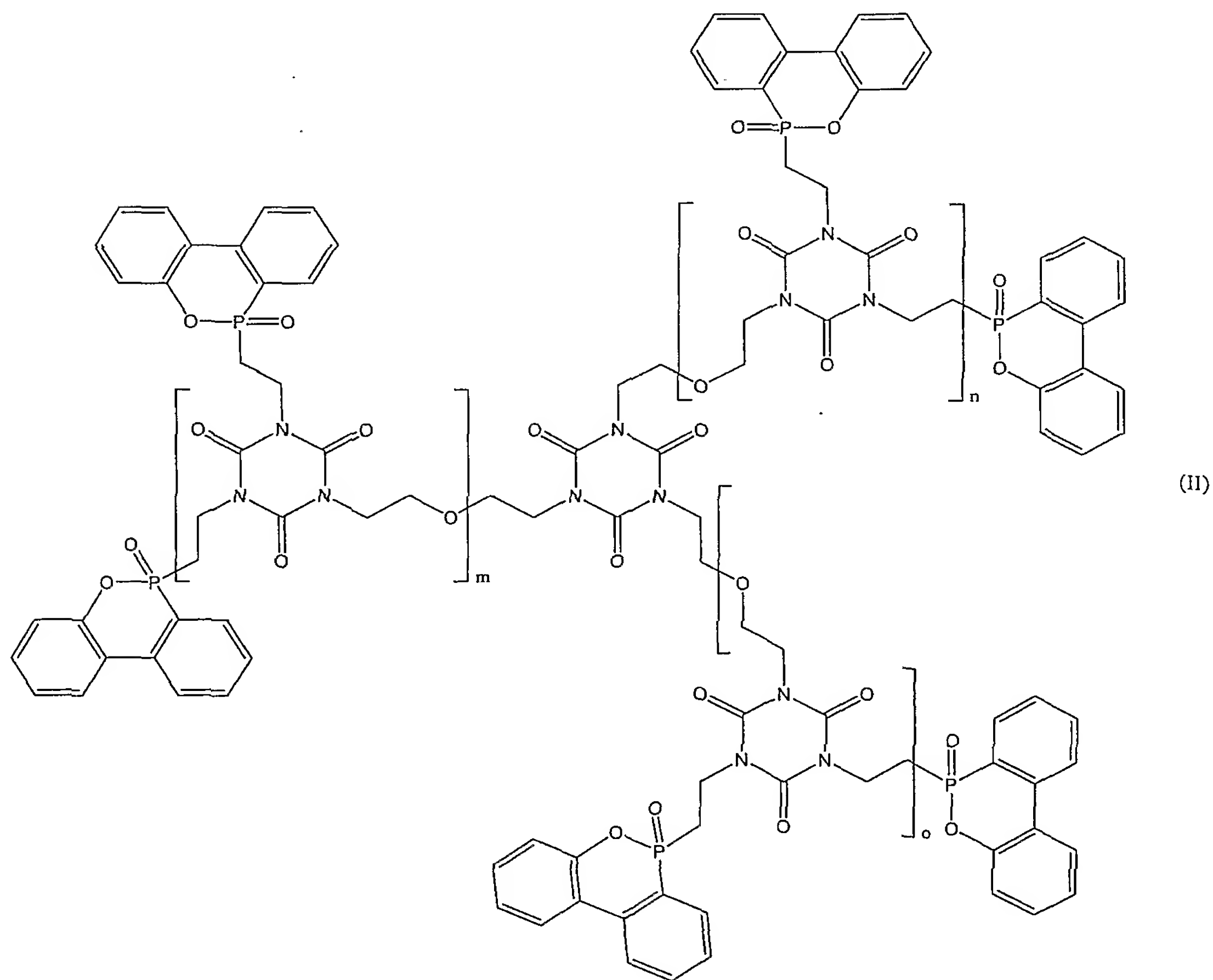
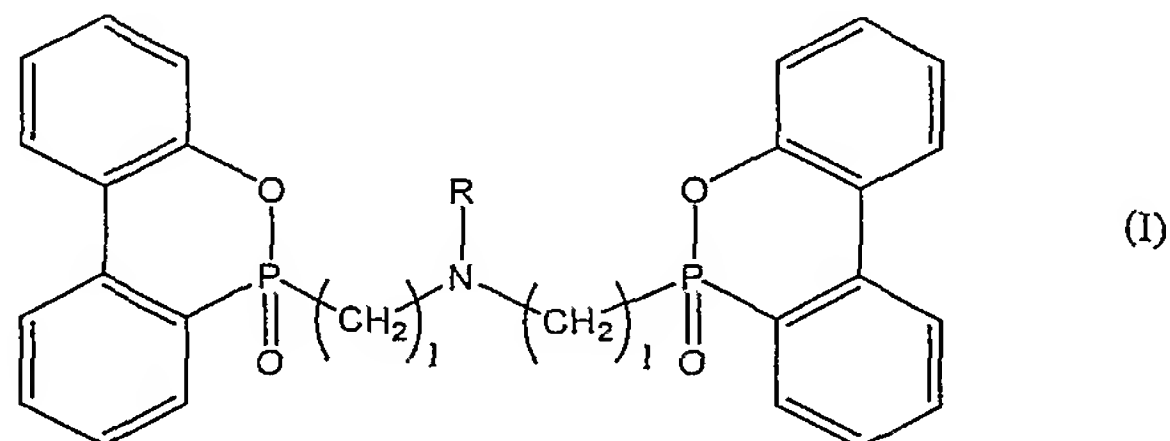
Eine Mischung von 10,98 g (0,045 mol) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin und 2,85 g (0,0157 mol) N-Phenyldiethanolamin wird 18 h bei
10 120°C im Vakuum (ca. 10 mbar) gerührt. Anschließend wird das überschüssige 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,001 mbar) abdestilliert. Nach Zugabe von 0,3 g (0,0016 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester wird der Destillationsrückstand unter Argon auf 190°C erhitzt und 19 h bei dieser
15 Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Substanz in Methylenchlorid gelöst. Das Rohprodukt wird durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Es wird abgesaugt und in Methanol aufgelöst. Beim langsamen Abkühlen der methanolischen Lösung bis auf ca. -30°C wird reines **Ib** erhalten. Es wird abgesaugt und im Vakuum auf 70°C erwärmt (Ausbeute 4,98 g bzw. 55 %).

Beispiel 4Herstellung von **IIa**:

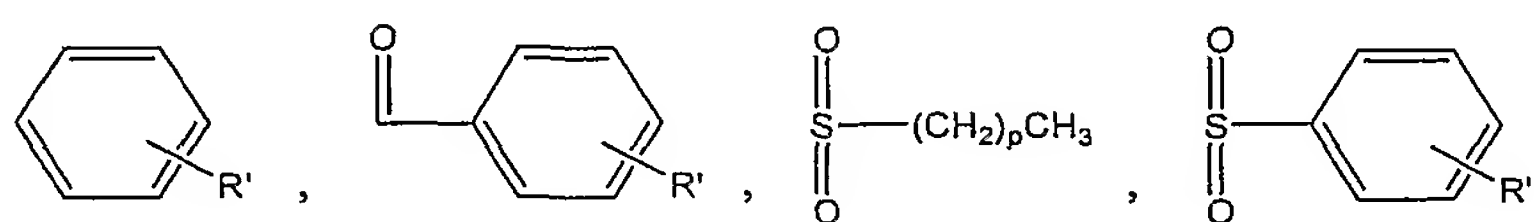
Eine erfindungsgemäß hergestellte Lösung von **IVa** in Dioxan wird unter Stickstoff auf etwa 100°C erwärmt und es werden 139 g (0,57 mol) ebenfalls erwärmtes 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin unter kräftigem Rühren zugegeben. Dann wird das Dioxan bei ca. 50 mbar entfernt, wobei die Mischung allmählich auf 135°C erwärmt wird. Anschließend wird der Druck bis auf 1 mbar gesenkt, und es wird kräftig gerührt. Die Temperatur wird im Verlauf von 10 h allmählich von 135°C auf 160°C gesteigert. Dann wird noch 2 h bei 160°C und 1 mbar gerührt. Das im Vakuum abdestillierende Ethanol wird in einer Tiefkühlfalle aufgefangen. Die zunächst zweiphasige Mischung wird allmählich homogen und ihre Viskosität steigt deutlich an. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,001 mbar) abdestilliert, wobei maximal auf 175°C erhitzt wird. Nach Zugabe von 0,74 g (0,004 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylester wird der Destillationsrückstand unter Stickstoff 15 h auf 175°C teigartig zäh, es kann aber nach Erhitzen auf ca. 220°C aus dem Kolben entnommen werden. Es lässt sich nach Abkühlen auf Raumtemperatur leicht pulverisieren und hat eine zahlenmittlere Molmasse von $M_n = 2000 - 5000$ g/mol (abhängig vom Oligomerisierungsgrad des Ausgangsstoffes).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen verbrückten Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (I) und (II)



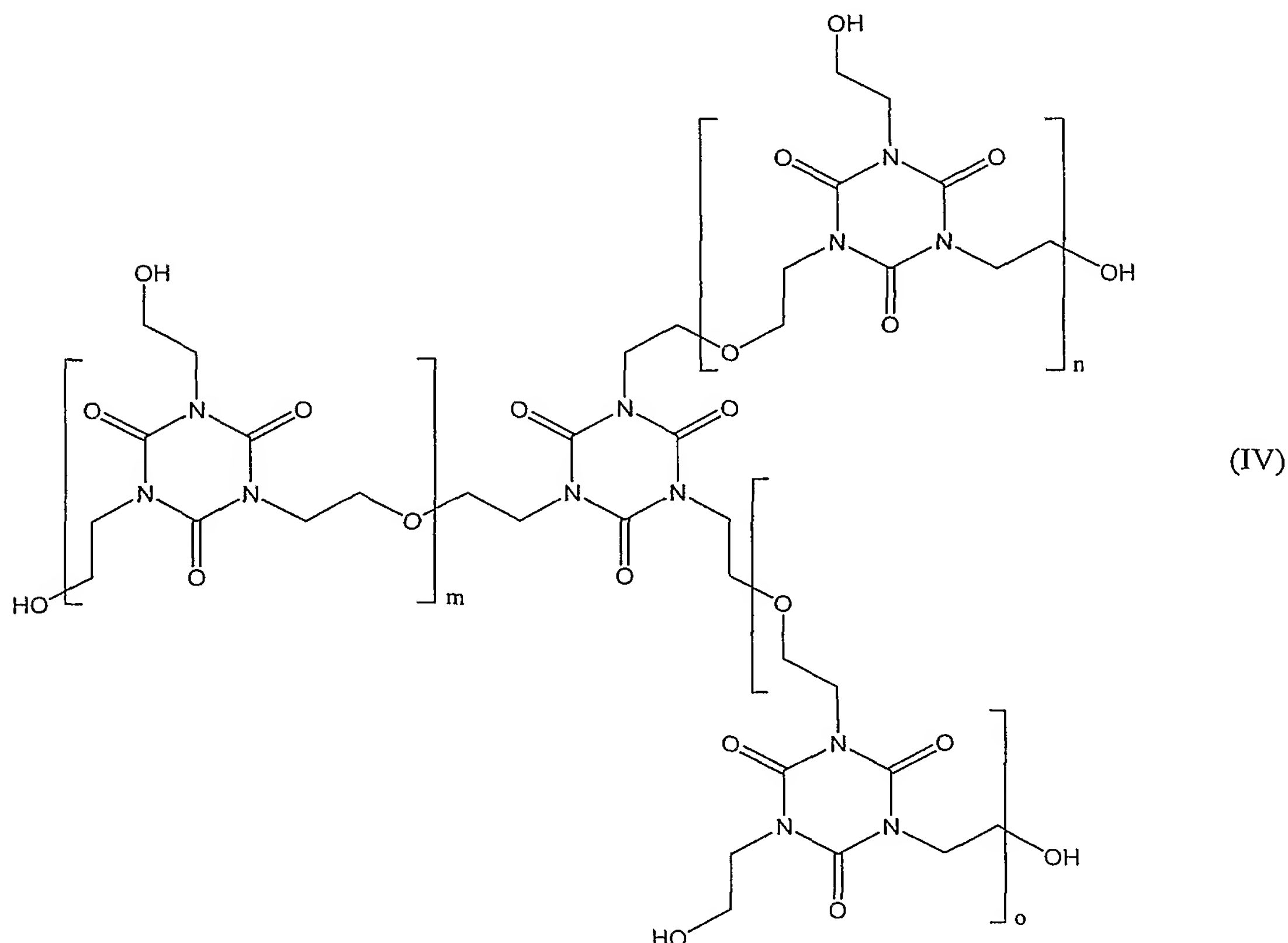
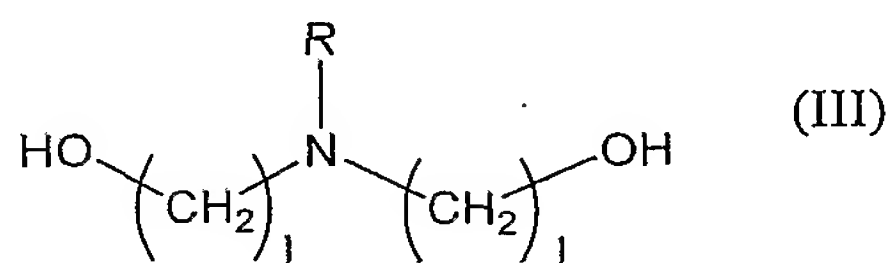
worin R einer der folgenden Reste:



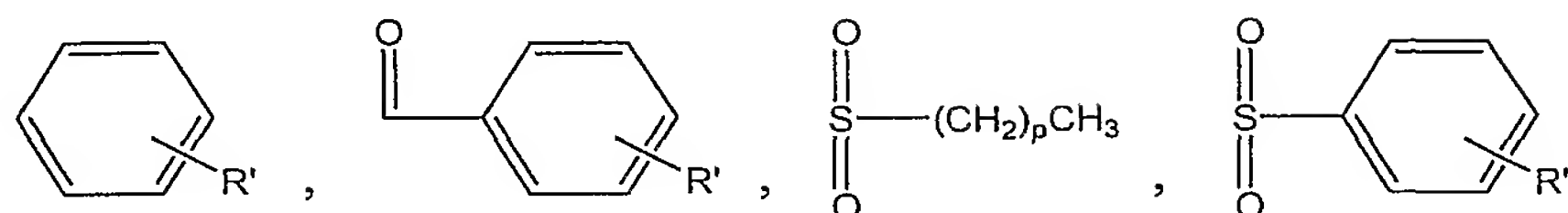
l eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl bedeuten, bei dem:

- (a) ein 6-Alkoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin mit einem Bishydroxyalkylamin oder einem mehrwertigen Alkohol, der durch Polykondensation von 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure gebildet wurde, unter Bildung eines Zwischenprodukts umgesetzt wird und
- (b) das Zwischenprodukt aus Schritt (a) durch Zugabe katalytischer Mengen Alkylierungsmittel in ein stickstoffhaltiges verbrücktes 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivat der Formel (I) oder (II) übergeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein Bishydroxyalkylamin der Formel (III) oder ein mehrwertiger Alkohol der Formel (IV) verwendet wird,

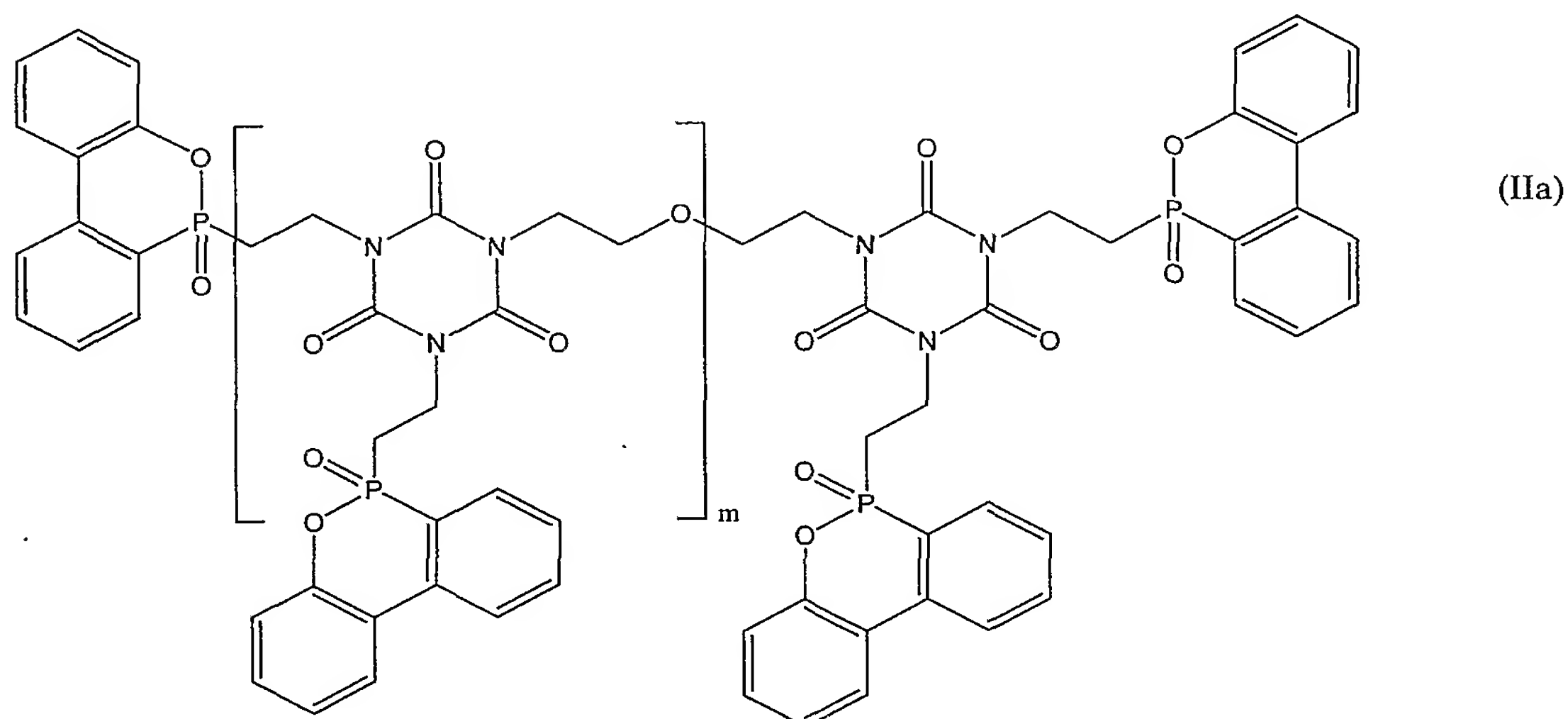


worin R einer der folgenden Reste:



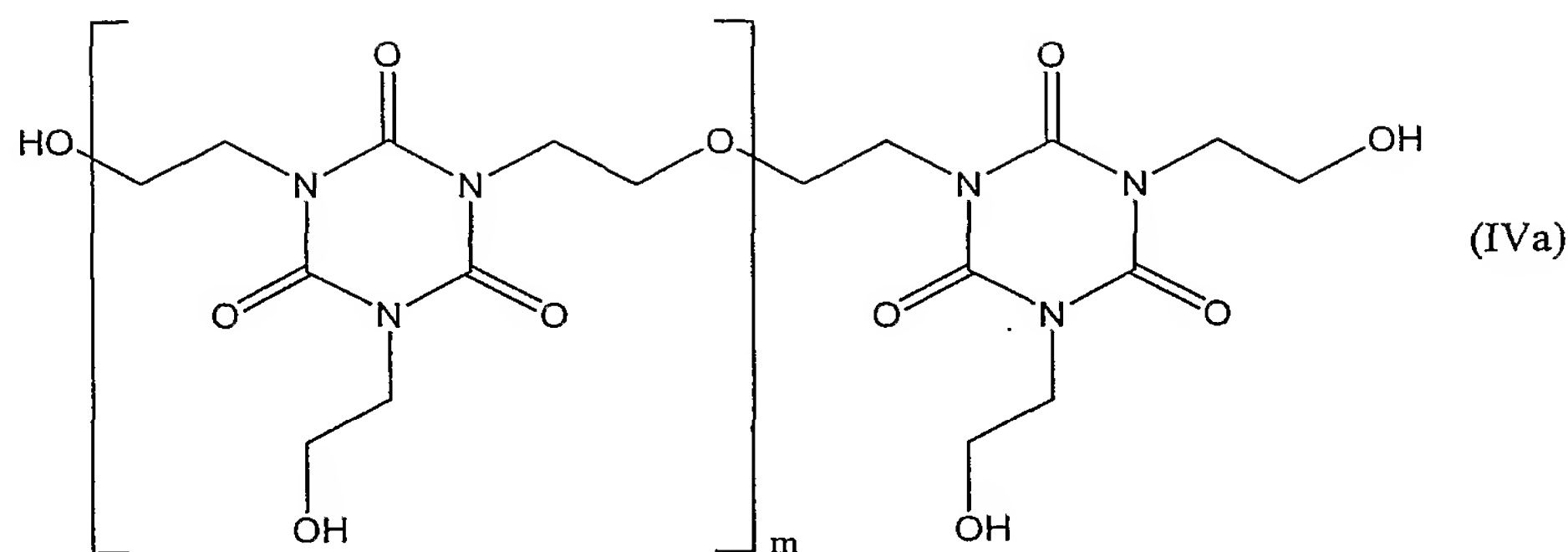
l eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß stickstoffhaltige verbrückte Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (IIa) hergestellt werden,



die sich von stickstoffhaltigen verbrückten Derivaten von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (II) ableiten, bei denen m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein mehrwertiger Alkohol der Formel (IVa) verwendet wird,



der sich aus dem mehrwertigen Alkohol der Formel (IV) ableitet, bei dem m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und $o = 0$ sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) ein Bishydroxyalkylamin verwendet wird, bei dem R eine Phenyl- oder p -Toluolsulfonylgruppe ist.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) Bis(hydroxyethyl)phenylamin oder Bis(hydroxyethyl) p -toluolsulfonylamin als Bishydroxyalkylamin verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (a) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) ein Alkylierungsmittel verwendet wird, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Schwefelsäureestern und Sulfonsäureestern besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel, welches in Schritt (b) verwendet wird, p -Toluolsulfonsäuremethylester ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der in Schritt (a) gebildete Alkohol entfernt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) und (b) in einem einzigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

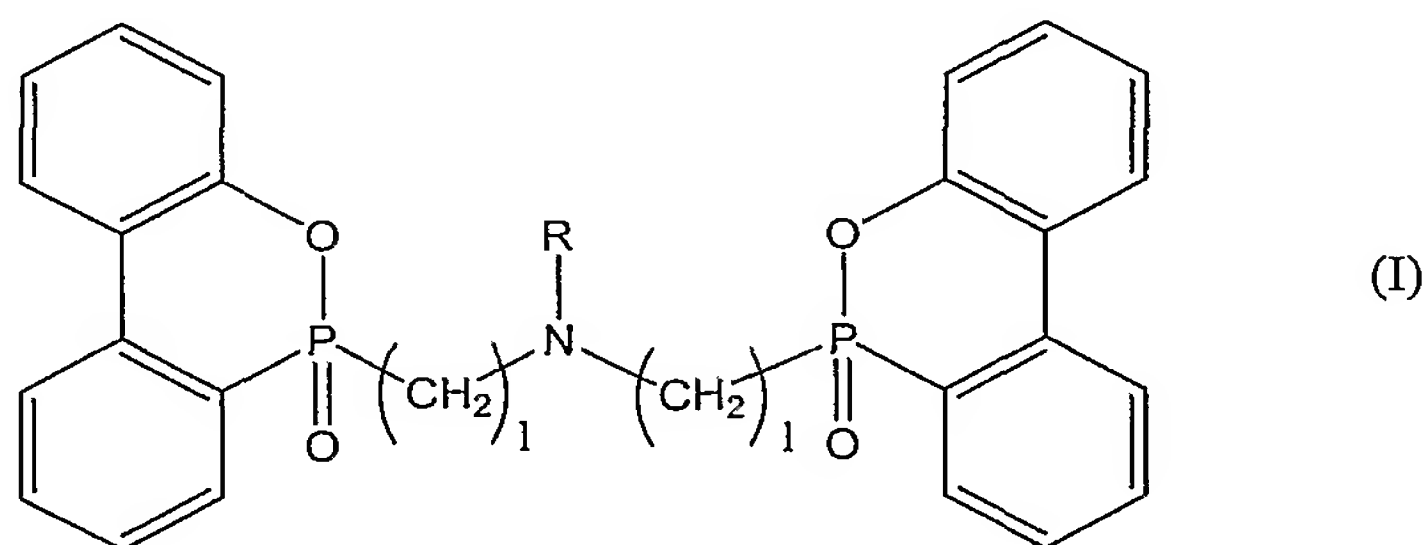
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgestatteten Reaktionsgefäß unter ständigem Rühren nacheinander folgende Schritte durchgeführt werden:

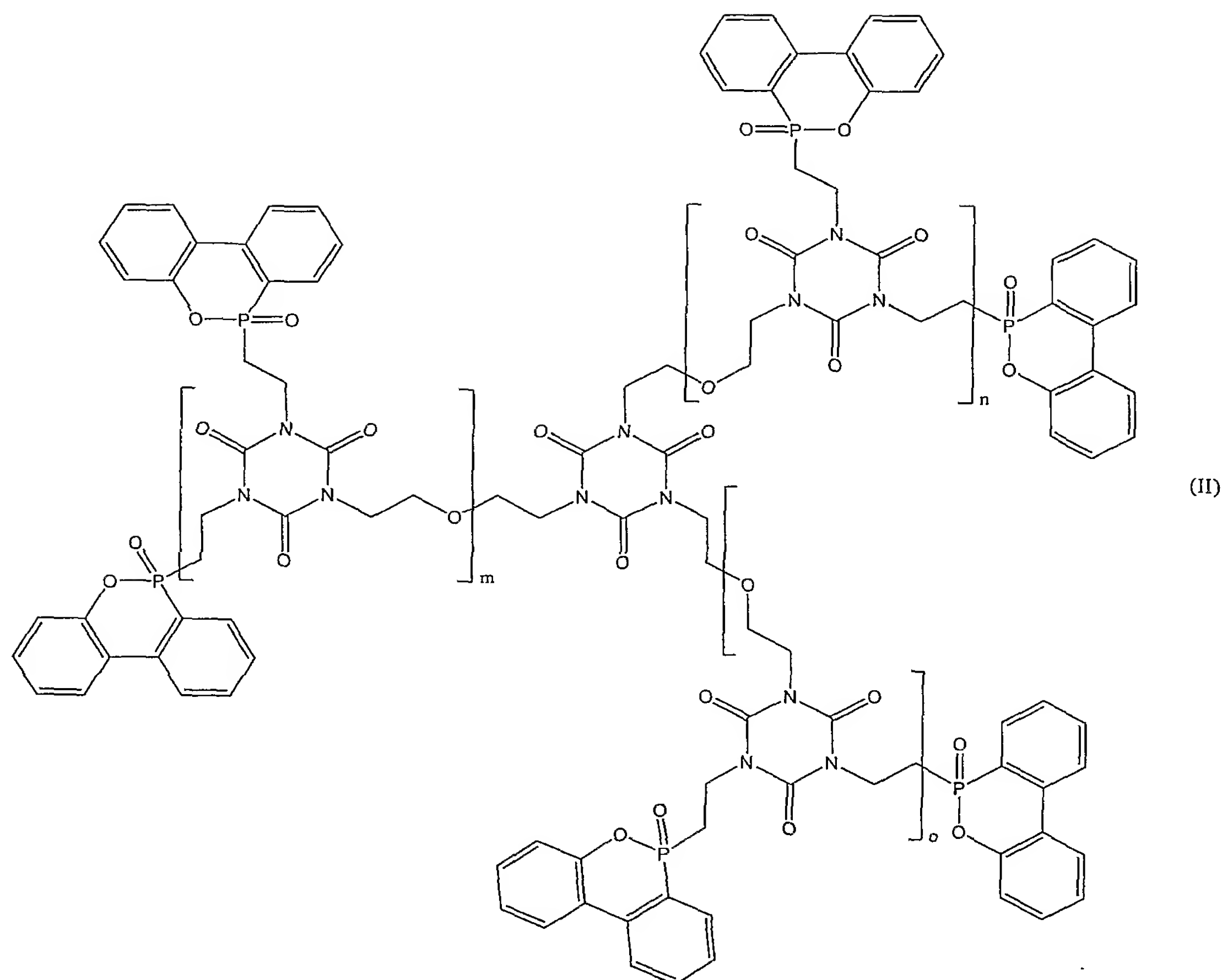
- 5 (a) 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin und das Bishydroxyalkylamin oder der mehrwertige Alkohol werden bei Raumtemperatur in das Reaktionsgefäß gegeben und miteinander vermischt;
- (b) das erhaltene Gemisch wird erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren von entstandenem Ethanol;
- 10 (c) zu dem Destillationsrückstand wird der p-Toluolsulfonsäuremethylester gegeben und das erhaltene Gemisch wird erhitzt,

wonach die Verbindung der Formel (I) oder (II) abgetrennt und gegebenenfalls gereinigt und getrocknet wird.

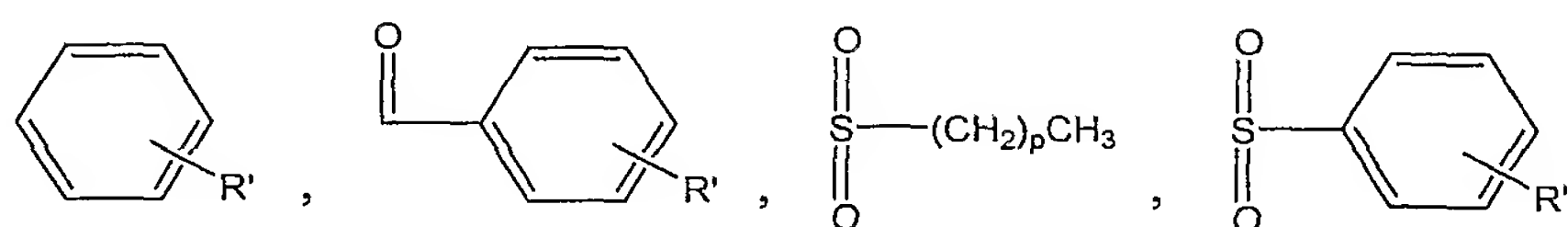
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Anschluß an Schritt (b) überschüssiges 6-Ethoxy-[6H]-dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin im Feinvakuum (0,01 - 0,001 mbar) abdestilliert wird.

14. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden der Formeln (I) und (II)





worin R einer der folgenden Reste:

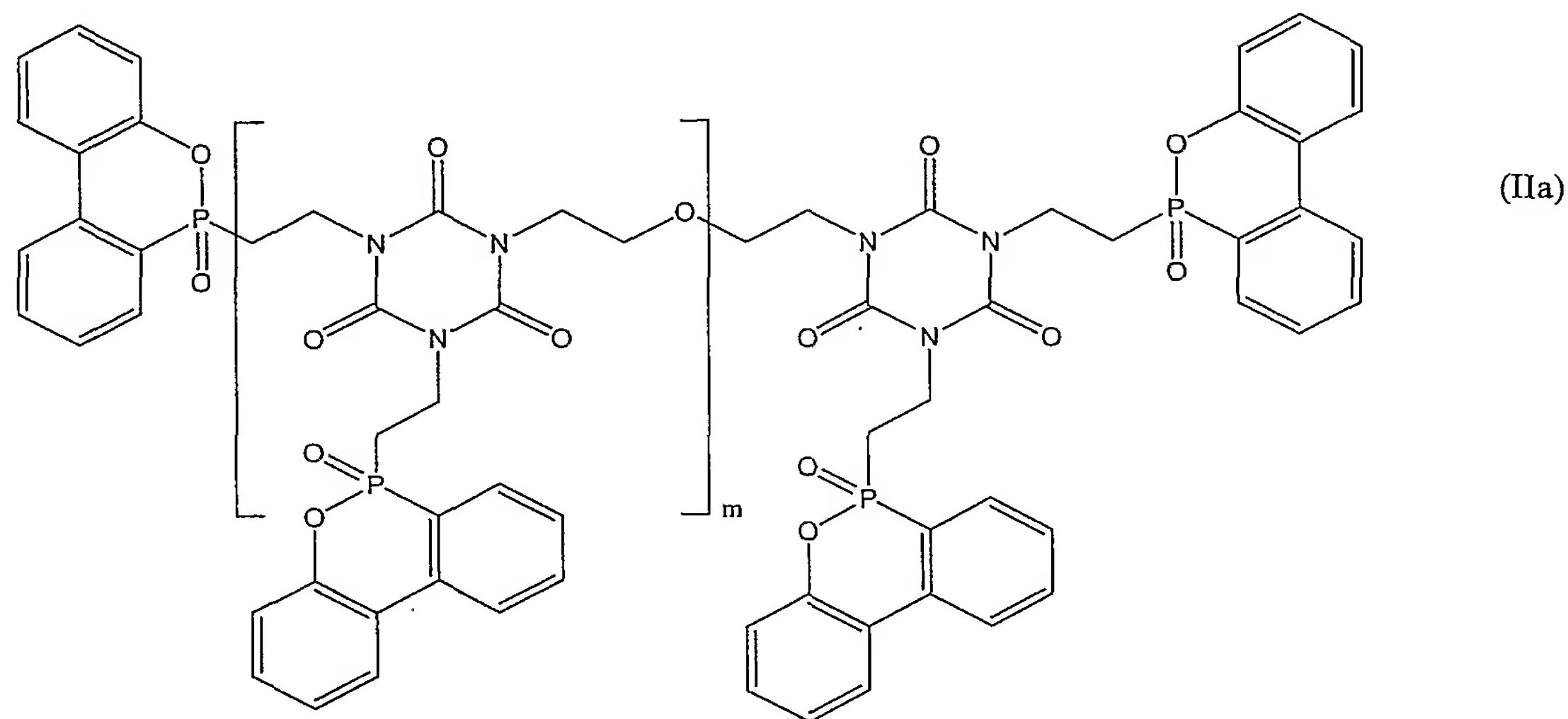


l eine ganze Zahl von 2 bis 10, m und p ganze Zahlen von 1 bis 20, n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 und R' = Wasserstoff oder Alkyl sind.

15. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe ist.

16. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Phenyl- oder p-Toluolsulfonylgruppe und l = 2 ist.

17. Stickstoffhaltige verbrückte Derivate von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxiden nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Struktur der Formel (IIa) aufweisen,

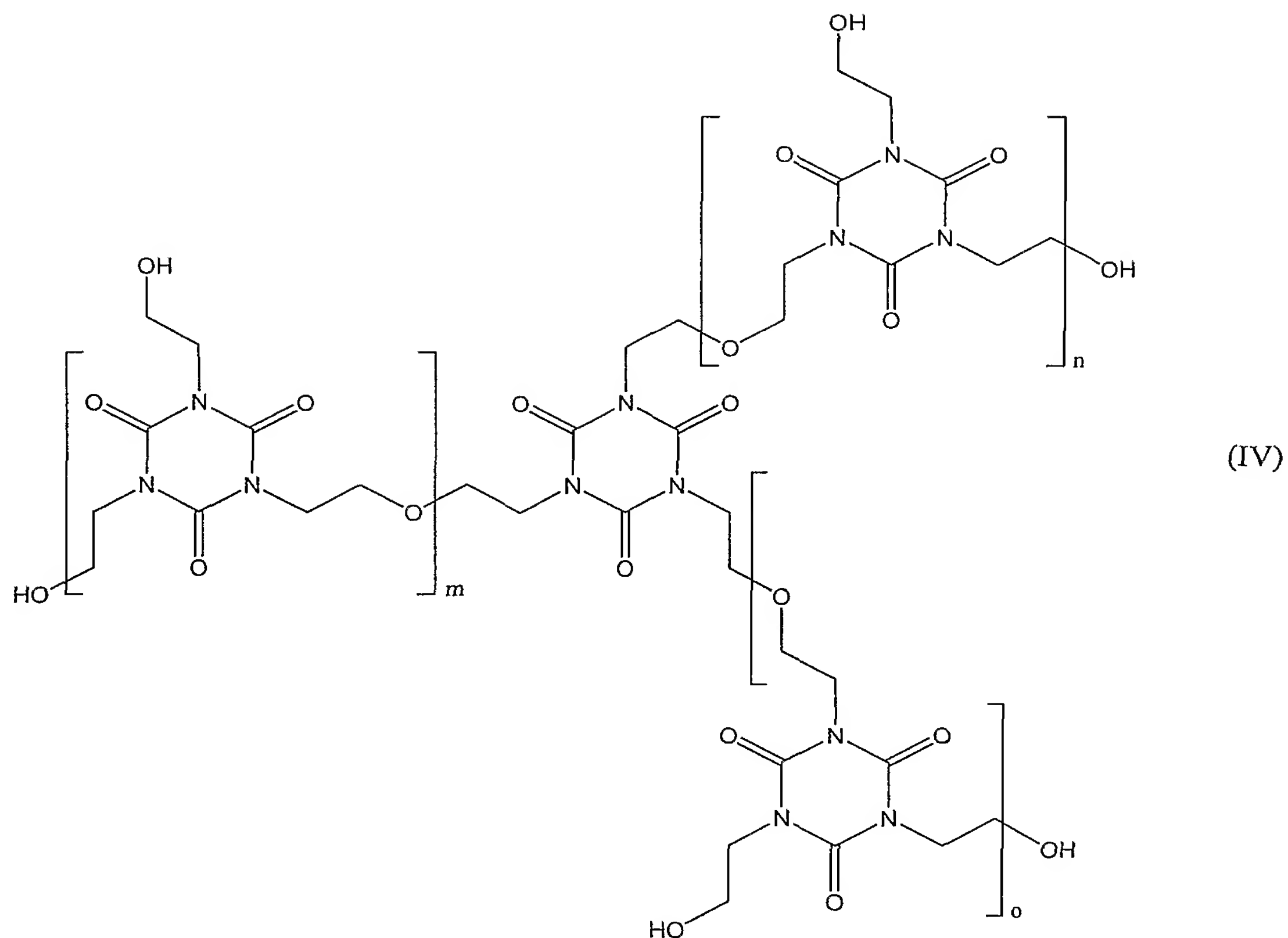


5 die sich von Formel (II) ableitet, bei der m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

18. Verwendung von 6H-Dibenz[c,e][1,2]-oxaphosphorin-6-oxid-Derivaten, die nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 13 hergestellt wurden, als Flammschutzmittel für Polymere und daraus hergestellte Erzeugnisse.

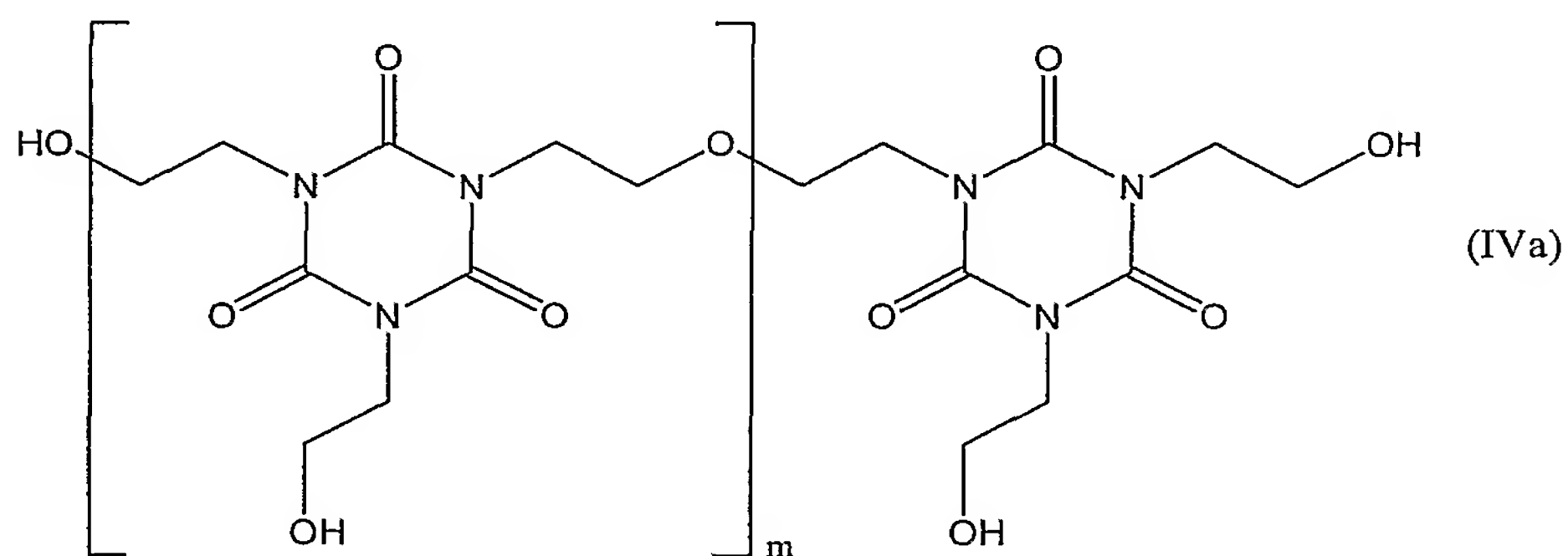
10 19. Verwendung nach Anspruch 18, als Flammschutzmittel für Polyester, Polyamide Polycarbonate, Polystyrole, Polyethylene, Polypropylene, Phenol- oder Epoxidharze.

20. Oligomere der 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)cyanursäure der Formel (IV)



worin m eine ganze Zahl von 1 bis 20 und n und o ganze Zahlen von 0 bis 20 sind.

21. Oligomere nach Anspruch 20 mit der Formel (IVa),



deren Struktur sich von Formel (IV) ableitet, bei der m eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, und n und o = 0 sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F9/6571 C09K21/12 C07D251/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 23, 10 February 2001 (2001-02-10) & JP 2001 172555 A (SUMITOMO DUREZ CO LTD), 26 June 2001 (2001-06-26) abstract; compound 1	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 03, 3 April 2002 (2002-04-03) & JP 2001 323268 A (SANKO KK; SAITO KASEIHIN KENKYUSHO:KK), 22 November 2001 (2001-11-22) abstract; compounds (1),(A), (B)	1-21
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2006

Date of mailing of the international search report

07/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eberhard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011785

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 366 (C-390), 6 December 1986 (1986-12-06) & JP 61 162541 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23 July 1986 (1986-07-23) abstract; compound (C) -----	1-21
P,X	US 2005/038279 A1 (DITTRICH UWE ET AL) 17 February 2005 (2005-02-17) paragraphs '0087!, '0096!, '0114!; claims 1,3,5,14 -----	1,14-16, 18,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nation on patent family members

International application No

PCT/EP2005/011785

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001172555	A	26-06-2001	NONE	
JP 2001323268	A	22-11-2001	NONE	
JP 61162541	A	23-07-1986	JP 1881576 C JP 6008371 B	21-10-1994 02-02-1994
US 2005038279	A1	17-02-2005	DE 10338116 A1 EP 1512690 A1	17-03-2005 09-03-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011785

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C07F9/6571 C09K21/12 C07D251/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07F C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 23, 10. Februar 2001 (2001-02-10) & JP 2001 172555 A (SUMITOMO DUREZ CO LTD), 26. Juni 2001 (2001-06-26) Zusammenfassung; Verbindung 1 -----	1-21
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 03, 3. April 2002 (2002-04-03) & JP 2001 323268 A (SANKO KK; SAITO KASEIHIN KENKYUSHO:KK), 22. November 2001 (2001-11-22) Zusammenfassung; Verbindungen (1),(A), (B) ----- -/--	1-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/03/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 010, Nr. 366 (C-390), 6. Dezember 1986 (1986-12-06) & JP 61 162541 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23. Juli 1986 (1986-07-23) Zusammenfassung; Verbindung (C) -----	1-21
P,X	US 2005/038279 A1 (DITTRICH UWE ET AL) 17. Februar 2005 (2005-02-17) Absätze '0087!, '0096!, '0114!; Ansprüche 1,3,5,14 -----	1,14-16, 18,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen

ie zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011785

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001172555 A	26-06-2001	KEINE	
JP 2001323268 A	22-11-2001	KEINE	
JP 61162541 A	23-07-1986	JP 1881576 C JP 6008371 B	21-10-1994 02-02-1994
US 2005038279 A1	17-02-2005	DE 10338116 A1 EP 1512690 A1	17-03-2005 09-03-2005